

日 本 国 特 許 庁

JAPAN PATENT OFFICE

28.05.03  
#2

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2002年 4月 2日

REC'D 18 JUL 2003

出 願 番 号

Application Number:

特願2002-100661

[ ST.10/C ]:

[ JP 2002-100661 ]

出 願 人

Applicant(s):

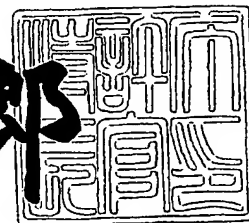
独立行政法人産業技術総合研究所

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 7月 4日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

太田信一郎



BEST AVAILABLE COPY

出証番号 出証特2003-3052967

【書類名】 特許願

【整理番号】 113MS0330

【提出日】 平成14年 4月 2日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C03C 17/00

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府池田市緑丘1丁目8番31号 独立行政法人産業  
技術総合研究所関西センター内

【氏名】 神 哲郎

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府池田市緑丘1丁目8番31号 独立行政法人産業  
技術総合研究所関西センター内

【氏名】 林 紅

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府池田市緑丘1丁目8番31号 独立行政法人産業  
技術総合研究所関西センター内

【氏名】 矢澤 哲夫

【特許出願人】

【識別番号】 301021533

【氏名又は名称】 独立行政法人産業技術総合研究所

【代表者】 理事長 吉川 弘之

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【ブルーの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 透光性を有する多孔質導電体及びその製法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 多孔質ガラスの外表面および細孔内表面に、導電性酸化物膜を形成してなる、透光性を有する多孔質導電体。

【請求項 2】 多孔質導電体の外表面の抵抗率が  $10^{-4} \sim 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ 、多孔質導電体を挟む 2 つの外表面間の抵抗値が  $10^{-4} \text{ k} \sim 500 \text{ k} \Omega$  であって、かつ比表面積が、 $4 \sim 600 \text{ m}^2 / \text{g}$  である、請求項 1 に記載の多孔質導電体。

【請求項 3】 膜を形成してなる多孔質導電体の外表面の抵抗率が  $10^{-4} \sim 10^1 \Omega \cdot \text{cm}$ 、多孔質導電体を挟む 2 つの外表面間の抵抗値が、 $10^{-4} \text{ k} \sim 300 \text{ k} \Omega$  であって、かつ比表面積が  $9 \sim 400 \text{ m}^2 / \text{g}$  である、請求項 1 に記載の多孔質導電体。

【請求項 4】 導電性酸化物膜を構成する導電性酸化物が、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{In}_2\text{O}_3$ 、ITO ( $\text{Sn}$ ドープ  $\text{In}_2\text{O}_3$ )、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{PbO}_2$ 、 $\text{ZnSb}_2\text{O}_6$ 、 $\text{CdO}$ 、 $\text{CdIn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{MgIn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$ 、 $\text{CdGa}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Cd}_2\text{SnO}_4$ 、 $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ 、 $\text{Ti}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiOF}$ 、 $\text{Ga}_2\text{O}_3$ 、 $\text{GaInO}_3$ 、 $\text{Cd}_2\text{SnO}_4$ 、 $\text{CdSnO}_3$ 、 $\text{In}_2\text{TeO}_6$ 、 $\text{InGaMgO}_4$ 、 $\text{InGaZnO}_4$ 、 $\text{Zn}_2\text{In}_2\text{O}_5$ 、 $\text{AgSbO}_3$ 、 $\text{Cd}_2\text{GeO}_4$ 、 $\text{Cd}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ 、 $\text{ZnSnO}_3$ 、 $\text{AgInO}_2$ 、 $\text{CuAlO}_2$ 、 $\text{CuGaO}_2$ 、 $\text{SrCu}_2\text{O}_2$ 、アモルファス  $\text{In}_2\text{O}_3$ 、アモルファス  $\text{CdO-GeO}_2$ 、 $\text{Sb}$ ドープ  $\text{SnO}_2$ 、 $\text{F}$ ドープ  $\text{SnO}_2$ 、 $\text{In}$ ドープ  $\text{ZnO}$ 、 $\text{Ga}$ ドープ  $\text{ZnO}$ 、又は  $\text{Al}$ ドープ  $\text{ZnO}$  からなる群より選ばれる 1 種または 2 種以上である、請求項 1 乃至 3 のいずれかに記載の、透光性を有する多孔質導電体。

【請求項 5】 請求項 1 乃至 4 のいずれかに記載の多孔質導電体を電極材とするグレッツェル型太陽電池。

【請求項 6】 (1) 多孔質ガラスの細孔内表面に導電性酸化物膜を形成する工程、及び、(2) 多孔質ガラスの外表面に膜を形成する工程を有する、透光性を有する多孔質導電体の製造方法。

【請求項 7】 透光性を有する多孔質導電体が、請求項 1 ～ 4 に記載のいずれかの多孔質導電体である、請求項 6 に記載の製造方法。

【請求項 8】 (1) 多孔質導電体の細孔内表面に導電性酸化物膜を形成する工程において、(i) 化学蒸気輸送法、(ii) スパッタ法、(iii) 含浸法、又

は、(iv)多孔質ガラス表面に存在するシラノール基に高真空下で有機金属化合物を反応させた後、空气中で加熱して酸化する方法からなる群から選ばれるいずれかの方法を用いる、請求項 6 又は 7 のいずれかに記載の製造方法。

【請求項 9】(2) 多孔質導電体の外表面に導電性酸化物の膜を形成する工程において、(i) 化学蒸気輸送法、(ii) スパッタ法、又は、(v) 高分子化合物又はアミン系有機金属化合物を膜原料と混合して多孔質ガラスの外表面に塗布した後に、空气中で高分子化合物又はアミン系有機金属化合物を燃焼除去する方法からなる群から選ばれるいずれかの方法を用いる、請求項 6 乃至 8 のいずれかに記載の製造方法。

【請求項 10】(1) 多孔質導電体の細孔内表面に導電性酸化物膜を形成する工程、及び(2) 多孔質導電体の外表面に導電性酸化物膜を形成する工程の、両工程において、(i) 化学蒸気輸送法を用いる、請求項 6 乃至 9 のいずれかに記載の製造方法。

【請求項 11】(1) 多孔質導電体の細孔内表面に導電性酸化物膜を形成する工程において、(i) 化学蒸気輸送法又は(iii) 含浸法のいずれかの方法を用い、(2) 多孔質導電体の外表面に導電性酸化物膜を形成する工程において、(v) 高分子化合物又はアミン系有機金属化合物を膜原料と混合して多孔質ガラスの外表面に塗布した後に、空气中で高分子化合物又はアミン系有機金属化合物を燃焼除去する方法を用いる、請求項 6 乃至 9 のいずれかに記載の方法。

【請求項 12】請求項 6 乃至 11 のいずれかに記載の製造方法によって得られた多孔質導電体を、電極材として用いて、グレッツェル型太陽電池を製造する方法。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

#### 【発明の属する技術分野】

本発明は、グレッツェル型太陽電池の電極材を始め、光電子増倍管又はエレクトロルミネッセンス素子の電極材などの用途に有用に利用できる、透光性を有する導電膜に関する。

##### 【0002】

## 【従来の技術】

従来、透光性を有する導電膜としては、石英ガラスを始めとするガラス平板の表面に、酸化スズや酸化インジウム、あるいはこれらの複合酸化物 (ITO) やその他の電子伝導性を有する酸化物を、蒸着あるいはスパッタで担持した膜が一般的であった。しかしながら、これらの導電膜を多孔化することはできず、板状で用いるものに、用途が限定されていた。

## 【0003】

一方、多孔質材料であって導電性を有するものとしては、焼結性ステンレスフィルターが知られていたが、透光性は有するものではなかった。また、ITOの微粉末や $\text{SnO}_2$ の微粉末を押し固めて多孔質な基材を作ろうとしても、白色の固まりとなるだけで、それ自体に透光性を付加することはできなかった (N. Ulagappan and C. N. R. Rao, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1996, 168. 及び G. J. Li and S. Kawi, Talanta, 1998, 45, 759. 参照)。

## 【0004】

これまでに、多孔質ガラスの細孔内で導電膜を担持する文献は見当たらない。また、多孔質ガラスに導電性膜を形成したものは、多孔質ガラスの外表面のみを導電化したものであって (J. Dong and H. D. Gafney, J. Non-Crystalline Solids, 1996, 203, 329-333. 参照)、全体として導電性を持たせるようなものは、未だ得られていなかった。

## 【0005】

## 【発明が解決しようとする課題】

本発明は、透光性を有する、多孔質導電体を提供することを、主な目的とする。

## 【0006】

## 【課題を解決するための手段】

本発明者は、多孔質ガラスの表面に、導電性酸化物の膜を形成することによって、透光性を有する多孔質導電体が形成されることを見出し、これに基づき、本発明を完成するに至った。

## 【0007】

即ち、本発明は次の事項に係る。

【0008】

項1：多孔質ガラスの外表面および細孔内表面に、導電性酸化物膜を形成してなる、透光性を有する多孔質導電体。

【0009】

項2：多孔質導電体の外表面の抵抗率が $10^{-4} \sim 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ 、多孔質導電体を挟む2つの外表面間の抵抗値が $10^{-4} \text{k} \sim 500 \text{k}\Omega$ であって、かつ比表面積が、 $4 \sim 600 \text{m}^2/\text{g}$ である、項1に記載の多孔質導電体。

【0010】

項3：膜を形成してなる多孔質導電体の外表面の抵抗率が $10^{-4} \sim 10^1 \Omega \cdot \text{cm}$ 、多孔質導電体を挟む2つの外表面間の抵抗値が、 $10^{-4} \text{k} \sim 300 \text{k}\Omega$ であって、かつ比表面積が $9 \sim 400 \text{m}^2/\text{g}$ である、項1に記載の多孔質導電体。

【0011】

項4：導電性酸化物膜を構成する導電性酸化物が、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{In}_2\text{O}_3$ 、ITO (Snドープ $\text{In}_2\text{O}_3$ )、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{PbO}_2$ 、 $\text{ZnSb}_2\text{O}_6$ 、 $\text{CdO}$ 、 $\text{CdIn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{MgIn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$ 、 $\text{CdGa}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Cd}_2\text{SnO}_4$ 、 $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ 、 $\text{Tl}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TlOF}$ 、 $\text{Ga}_2\text{O}_3$ 、 $\text{GaInO}_3$ 、 $\text{Cd}_2\text{SnO}_4$ 、 $\text{CdSnO}_3$ 、 $\text{In}_2\text{TeO}_6$ 、 $\text{InGaMgO}_4$ 、 $\text{InGaZnO}_4$ 、 $\text{Zn}_2\text{In}_2\text{O}_5$ 、 $\text{AgSbO}_3$ 、 $\text{Cd}_2\text{GeO}_4$ 、 $\text{Cd}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ 、 $\text{ZnSnO}_3$ 、 $\text{AgInO}_2$ 、 $\text{CuAlO}_2$ 、 $\text{CuGaO}_2$ 、 $\text{SrCu}_2\text{O}_2$ 、アモルファス $\text{In}_2\text{O}_3$ 、アモルファス $\text{CdO-GeO}_2$ 、Sbドープ $\text{SnO}_2$ 、Fドープ $\text{SnO}_2$ 、Inドープ $\text{ZnO}$ 、Gaドープ $\text{ZnO}$ 、又はAlドープ $\text{ZnO}$ からなる群より選ばれる1種または2種以上である、項1乃至3のいずれかに記載の、透光性を有する多孔質導電体。

【0012】

項5：項1乃至4のいずれかに記載の多孔質導電体を電極材とするグレッツェル型太陽電池。

【0013】

項6：(1) 多孔質ガラスの細孔内表面に導電性酸化物膜を形成する工程、及び、(2) 多孔質ガラスの外表面に膜を形成する工程を有する、透光性を有する多孔質導電体の製造方法。

## 【0014】

項7：透光性を有する多孔質導電体が、項1～4に記載のいずれかの多孔質導電体である、項6に記載の製造方法。

## 【0015】

項8：(1)多孔質導電体の細孔内表面に導電性酸化物膜を形成する工程において、(i)化学蒸気輸送法、(ii)スパッタ法、(iii)含浸法、又は、(iv)多孔質ガラス表面に存在するシラノール基に高真空下で有機金属化合物を反応させた後、空气中で加熱して酸化する方法からなる群から選ばれるいずれかの方法を用いる、項6又は7のいずれかに記載の製造方法。

## 【0016】

項9：(2)多孔質導電体の外表面に導電性酸化物の膜を形成する工程において、(i)化学蒸気輸送法、(ii)スパッタ法、又は、(v)高分子化合物又はアミン系有機金属化合物を膜原料と混合して多孔質ガラスの外表面に塗布した後に、空气中で高分子化合物又はアミン系有機金属化合物を燃焼除去する方法からなる群から選ばれるいずれかの方法を用いる、項6乃至8のいずれかに記載の製造方法。

## 【0017】

項10：(1)多孔質導電体の細孔内表面に導電性酸化物膜を形成する工程、及び(2)多孔質導電体の外表面に導電性酸化物膜を形成する工程の、両工程において化学蒸気輸送法を用いる、項6乃至9のいずれかに記載の製造方法。

## 【0018】

項11：(1)多孔質導電体の細孔内表面に導電性酸化物膜を形成する工程において、(i)化学蒸気輸送法又は(iii)含浸法のいずれかの方法を用い、(2)多孔質導電体の外表面に導電性酸化物膜を形成する工程において、(v)高分子化合物又はアミン系有機金属化合物を膜原料と混合して多孔質ガラスの外表面に塗布した後に、空气中で高分子化合物又はアミン系有機金属化合物を燃焼除去する方法を用いる、項6乃至9のいずれかに記載の方法。

## 【0019】

項12：項6乃至11のいずれかに記載の製造方法によって得られた多孔質導

電体を、電極材として用いて、グレッツェル型太陽電池を製造する方法。

【0020】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を更に詳細に説明する。

【0021】

本発明は、耐熱性、耐久性、耐候性等の無機膜の特性を有する多孔質ガラスの表面に、導電性酸化物の膜を形成してなる、透光性を有する、多孔質導電体である。

【0022】

本発明において、透光性を有するとは、300～800nmの波長領域で、35%以上の透過率を有することを意味する。

【0023】

本発明の多孔質導電体における、外表面の抵抗率は、通常、 $10^{-4} \sim 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ 程度であって、好ましくは、 $10^{-4} \sim 10^1 \Omega \cdot \text{cm}$ 程度である。

【0024】

また、多孔質導電体を挟む2つの外表面間の抵抗値は、通常 $10^{-4} \text{k} \sim 500 \text{k} \Omega$ 程度であって、好ましくは、 $10^{-4} \text{k} \sim 300 \text{k} \Omega$ 程度である。

【0025】

また、本発明の多孔質導電体の比表面積は、通常、 $4 \sim 600 \text{m}^2/\text{g}$ 程度であって、好ましくは、 $9 \sim 400 \text{m}^2/\text{g}$ 程度である。

【0026】

太陽電池や光電子増倍管などの電気・電子工学分野における電極材として、多孔質導電体を用いる場合には、好ましくは、多孔質導電体の外表面の抵抗率が $10^{-4} \sim 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ 、多孔質導電体を挟む2つの外表面間の抵抗値が $10^{-4} \text{k} \sim 500 \text{k} \Omega$ であって、かつ比表面積が、 $4 \sim 600 \text{m}^2/\text{g}$ である多孔質導電体、特に好ましくは、多孔質導電体の外表面の抵抗率が $10^{-4} \sim 10^1 \Omega \cdot \text{cm}$ 、多孔質導電体を挟む2つの外表面間の抵抗値が、 $10^{-4} \text{k} \sim 100 \text{k} \Omega$ であって、かつ比表面積が $9 \sim 400 \text{m}^2/\text{g}$ である多孔質導電体を好適に用いることができる。



【0027】

多孔質ガラス

本発明における多孔質ガラスとは、貫通している細孔を多数有するガラスである。

【0028】

多孔質ガラスの組成は、特に限定されるものではないが、例として、シリカ系多孔質ガラスA（母体ガラスガラス組成： $\text{SiO}_2$  (55~80wt%) -  $\text{B}_2\text{O}_3$  -  $\text{Na}_2\text{O}$  - ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )）、シリカ系多孔質ガラスB（母体ガラスガラス組成： $\text{SiO}_2$  (35~55wt%) -  $\text{B}_2\text{O}_3$  -  $\text{Na}_2\text{O}$ ）、シリカ系多孔質ガラスC（母体ガラスガラス組成： $\text{SiO}_2$  -  $\text{B}_2\text{O}_3$  -  $\text{CaO}$  -  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ）、シリカ系多孔質ガラスD（母体ガラスガラス組成： $\text{SiO}_2$  -  $\text{P}_2\text{O}_5$  -  $\text{Na}_2\text{O}$ ）、シリカ系多孔質ガラスE（ $\text{SiO}_2$  -  $\text{B}_2\text{O}_3$  -  $\text{Na}_2\text{O}$  -  $\text{RO}$  ( $\text{R}$  = アルカリ土類、 $\text{Zn}$ )、 $\text{TiO}_2$ 系多孔質ガラス（母体ガラスガラス組成： $\text{SiO}_2$  -  $\text{B}_2\text{O}_3$  -  $\text{CaO}$  -  $\text{MgO}$  -  $\text{Al}_2\text{O}_3$  -  $\text{TiO}_2$  ( $\text{TiO}_2$ は49.5mol%まで添加可能)）、希土類系多孔質ガラス（母体ガラスガラス組成： $\text{B}_2\text{O}_3$  -  $\text{Na}_2\text{O}$  - ( $\text{CeO}_2$ 、 $\text{ThO}_2$ 、 $\text{HfO}_2$ 、 $\text{La}_2\text{O}_3$ )）などが挙げられる。

【0029】

特に、シリカ系多孔質ガラスA、BおよびDの組成を有するものが、高い透明性を有する点で好ましい。

【0030】

これらのガラスは、熱処理を行うことにより、組成の異なる2種類のガラス相に分相をすることが知られており、分相によって生成した第2相を溶解・除去すると、その部分が空隙となり、貫通している細孔を多数有する多孔質ガラスが得られることとなる。

【0031】

本発明で用いる多孔質ガラスにおいて、細孔径は特に限定されるものではないが、好ましい細孔径は、1~100nmであり、より好ましくは4~50nmである。また、多孔質ガラスの比表面積は、通常4~3400 $\text{m}^2/\text{g}$ 程度であって、好ましくは、9~900 $\text{m}^2/\text{g}$ である。

【0032】

多孔質ガラスの細孔径や表面積は、熱処理の時間、温度によって制御すること

ができる。

【0033】

また多孔質ガラスの形状も、特に制限されるものではないが、管状あるいは平板状が好ましい。

【0034】

本発明における多孔質ガラスの表面には、多孔質ガラスの外表面だけでなく、細孔内部の表面も含まれる。

【0035】

つまり、本発明の多孔質導電体において、導電性酸化物の膜は、多孔質ガラスの外表面及び細孔内部の表面を覆うように形成される。

【0036】

導電性酸化物の膜は多孔質ガラスの表面全てを連続的に覆う必要はなく、一部不連続な部分があってもよい。

【0037】

導電性酸化物の膜

本発明で用いる導電性酸化物は、透明化でき導電性が期待できる酸化物であれば、特に限定されない。導電性酸化物としては、例えば、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{In}_2\text{O}_3$ 、ITO ( $\text{Sn}$ ドープ $\text{In}_2\text{O}_3$ )、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{PbO}_2$ 、 $\text{ZnSb}_2\text{O}_6$ 、 $\text{CdO}$ 、 $\text{CdIn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{MgIn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$ 、 $\text{CdGa}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Cd}_2\text{SnO}_4$ 、 $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ 、 $\text{Ti}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiOF}$ 、 $\text{Ga}_2\text{O}_3$ 、 $\text{GaInO}_3$ 、 $\text{Cd}_2\text{SnO}_4$ 、 $\text{CdSnO}_3$ 、 $\text{In}_2\text{TeO}_6$ 、 $\text{InGaMgO}_4$ 、 $\text{InGaZnO}_4$ 、 $\text{Zn}_2\text{In}_2\text{O}_5$ 、 $\text{AgSbO}_3$ 、 $\text{Cd}_2\text{GeO}_4$ 、 $\text{Cd}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ 、 $\text{ZnSnO}_3$ 、 $\text{AgInO}_2$ 、 $\text{CuAlO}_2$ 、 $\text{CuGaO}_2$ 、 $\text{SrCu}_2\text{O}_2$ 、アモルファス $\text{In}_2\text{O}_3$ 、アモルファス $\text{CdO-GeO}_2$ 、 $\text{Sb}$ ドープ $\text{SnO}_2$ 、 $\text{F}$ ドープ $\text{SnO}_2$ 、 $\text{In}$ ドープ $\text{ZnO}$ 、 $\text{Ga}$ ドープ $\text{ZnO}$ 、又は $\text{Al}$ ドープ $\text{ZnO}$ からなる群より選ばれる1種または2種以上を用いることができる。

【0038】

この中で、特に、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{In}_2\text{O}_3$ 、ITO、 $\text{ZnO}$ または、 $\text{Sb}$ ドープ $\text{SnO}_2$ 、 $\text{F}$ ドープ $\text{SnO}_2$ 、 $\text{In}$ ドープ $\text{ZnO}$ 、 $\text{Ga}$ ドープ $\text{ZnO}$ 、又は $\text{Al}$ ドープ $\text{ZnO}$ を含有するものが、透明性および抵抗率の低さの点において好ましい。

【0039】

なお、 $\text{Sb}$ ドープ $\text{SnO}_2$ とは、 $\text{Sb}$ をドーパントとして添加した $\text{SnO}_2$ という意味

である。Fドーピング  $\text{SnO}_2$ 、Inドーピング  $\text{ZnO}$ 、Gaドーピング  $\text{ZnO}$ 、Alドーピング  $\text{ZnO}$ 、又はSnドーピング  $\text{In}_2\text{O}_3$  (ITO) という記載の意味も同様である。

【0040】

導電性酸化物膜の膜厚は、多孔質ガラスの外表面においては、 $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ が適当である。また、多孔質ガラス細孔内部の表面においては、その孔径を閉塞しない程度であって、 $0.1 \text{ nm}$ 以上、 $50 \text{ nm}$ より薄い膜が適当である。

【0041】

膜厚は、多孔質導電体の用途に応じて、適宜調整することができるが、電極材として用いる場合には、特に、多孔質ガラスの外表面の膜厚が $0.5 \sim 3 \mu\text{m}$ であって、多孔質ガラス細孔内部の表面の膜厚が $1 \text{ nm}$ 以上、 $25 \text{ nm}$ より薄い膜であるものが、光電子変換効率等において優れた効果を奏する点で、好ましい。

【0042】

多孔質導電体の製造方法

本発明の多孔質導電体は、(1)多孔質ガラスの細孔内表面に導電性酸化物膜を形成する工程、及び、(2)多孔質ガラスの外表面に膜を形成する工程からなる、2段階の工程を有する方法によって製造することができる。

【0043】

(1)の多孔質導電体の細孔内表面に導電性酸化物膜を形成する工程においては、(i)化学蒸気輸送法、(ii)スパッタ法、(iii)含浸法、(iv)多孔質ガラス表面に存在するシラノール基に高真空下で有機金属化合物を反応させた後、空气中で加熱して酸化する方法からなる群から選ばれるいずれかの方法を好適に用いることができる。

【0044】

また、(2)多孔質導電体の外表面に導電性酸化物の膜を形成する工程においては、(i)化学蒸気輸送法、(ii)スパッタ法、又は(v)高分子化合物又はアミン系有機金属化合物を膜原料と混合して多孔質ガラスの外表面に塗布した後、空气中で高分子化合物又はアミン系有機金属化合物を燃焼除去する方法からなる群から選ばれるいずれかの方法を好適に用いることができる。

【0045】

以下、上記で記載した(i)～(v)の方法について、具体的に説明する。

【0046】

(i)化学蒸気輸送法

化学蒸気輸送法とは、通常用いられている化学蒸気輸送法、いわゆるCVDと同様の手法であり、原料ガスを、キャリアーガスや反応ガスと共に、加熱された基板上に送り込み、化学反応による生成物を基板上に蒸着させ、皮膜を形成する方法である。反応装置としては、図1に記載されるような装置などが用いられる。

【0047】

透明導電酸化物膜原料としては、透明導電膜を構成する金属原子を含む塩化物、アルコキシド、反応性有機金属化合物などが用いられる。これらの膜原料は水による加水分解や、酸素による酸化反応、または加熱による分解によって、目的の透明導電酸化物になるため、必要に応じて、膜原料のほかに、水や酸素または空気を用いてもよい。膜原料を反応室に導入するために、キャリアーガスを利用する。キャリアーガスは、水が含まれてない乾燥ガスで、しかも反応性でないガスなら、特に限定されることはない。例えば、アルゴンガス、窒素ガスまたはヘリウムガスなどが好適に用いられる。加水分解用の水を反応系に導入する場合、キャリアーガスとしては、膜原料のキャリアーガスとして用いられるガスがすべて使用できる。そのほか、酸素ガスと空気も用いられる。膜原料や水の導入量は、膜原料の蒸気圧や膜原料に対する水のモル比などに基づいて決定され、キャリアーガスの流量などにより、適宜それらの導入量を調整できる。膜原料や水の温度は、ドライアイス、氷水、または恒温槽により調整できる。

【0048】

膜原料などを反応室に導入するためのノズル管とノズル先端から基材（多孔質ガラス）までの距離は、1～30mm程度に調整して製膜する。

【0049】

多孔質ガラスの温度は室温～800℃、好ましくは300～600℃に制御する。反応時間は、10分～100時間、好ましくは0.5～10時間に制御する。

## 【0050】

多孔質ガラスの細孔内表面に透明導電膜を形成させる場合、多孔質ガラスの片面を減圧し、もう一つの片面から膜原料（場合により水や酸素か空気も）を導入し、両面の圧力の差により、膜原料を多孔質ガラスの貫通している細孔内部まで導入させて、細孔の内表面に透明導電膜を形成する。減圧は、ロータリーポンプなどにより調整される。真空度は、圧力コントローラーにより制御される。減圧の範囲は $10^{-3}$  mmHg～大気圧より低い圧力までである。

## 【0051】

また、片面に減圧して反応させた後に、裏返して再び反応させてもよい。

## 【0052】

多孔質ガラスの外表面に透明導電膜を形成させる場合には、特に減圧せずに、大気圧において反応させ、多孔質ガラスの外表面に透明導電膜を形成する。片面ずつ膜を形成してもいいし、両面同時に反応させて膜を形成してもよい。

## 【0053】

## (ii) スパッタ法

スパッタ法とは、 $0.1 \sim 10$  Pa の圧力に保った希ガスをグロー放電し、はじき出された原子を基板上に堆積させて膜を形成する方法である。希ガスとしては、アルゴンがよく用いられる。具体的には、直流2極スパッタ法、高周波スパッタ法、化成スパッタ法、イオンビームスパッタ法、マグネトロンスパッタ法などが用いられる。

## 【0054】

スパッタ用のターゲットには、目的の酸化物が用いられる。ターゲットから多孔質ガラスまでの距離は $100 \sim 300$  mmに調整される。

## 【0055】

多孔質ガラスの温度は、室温～ $800^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $300 \sim 600^{\circ}\text{C}$ に制御する。反応時間は、 $10$ 分～ $100$ 時間、好ましくは $0.5 \sim 10$ 時間に制御する。

## 【0056】

多孔質ガラスの細孔内表面に透明導電膜を形成させる場合、多孔質ガラスの片

面を減圧し、もう一つの片面から膜原料（場合により水や酸素か空気も）を導入し、両面の圧力の差により、膜原料を多孔質ガラスの貫通している細孔内部まで導入させて、細孔の内表面に透明導電膜を形成する。減圧は、ロータリーポンプなどにより調整される。真空度は圧力コントローラーにより制御される。減圧の範囲は  $10^{-3}$  mmHg～大気圧より低い圧力までである。

## 【0057】

また、多孔質ガラス板を基材として用いる際、片面に減圧して反応させた後に、裏返して再び反応させる場合もある。

## 【0058】

多孔質ガラスの外表面に透明導電膜を形成させる場合、特に減圧せずに、大気圧において反応させ、多孔質ガラスの外表面に透明導電膜を形成する。

## 【0059】

## (iii) 含浸法

含浸法とは、透明導電膜を構成する金属原子を含む、塩化物、アルコキシド、または反応性有機金属化合物を含有した溶媒中に、多孔質ガラス基材を入れて含浸させ、減圧して細孔内の空気を抜いて完全に基材を溶液中に没し、多孔質ガラス基材の表面を修飾した後、酸素存在下で加熱酸化して、導電膜を得る方法である。

## 【0060】

減圧は主にロータリーポンプにより実現される。真空度は、圧力コントローラーにより制御される。減圧の範囲は、 $10^{-1}$  mmHg以上、大気圧より低い圧力までである。含浸する時間は1時間～10日に調整される。空気中での酸化処理は、加熱温度が300～600℃、加熱時間は10分～24時間で行う。

## 【0061】

(iv) 多孔質ガラス表面に存在するシラノール基に有機金属化合物を化合させた後、空気中で加熱して酸化する方法（高真空下有機金属担持法）

多孔質ガラス表面に存在するシラノール基に有機金属化合物を化合させた後、空気中で加熱して酸化する方法とは、高真空下の多孔質ガラスに少量の透明導電膜を構成する金属原子を含む、シランカップリング剤を始めとする反応性有機金

属化合物の蒸気を導入して、表面に担持し、それを複数回繰り返した後、酸素存在下で加熱酸化して導電膜を得る方法である。図2で例示しているように、試料室内を高真空にして、そこに原料室に入れておいた反応性の高い有機金属化合物をコックの操作により適宜の圧力になるように試料室に導入して、上記原料の単分子層を多孔質ガラス基材表面（外表面及び細孔内表面）に形成する。例えば、 $\text{SnO}_2$ を形成したいときには、有機金属化合物として、四塩化スズ、メチル三塩化スズ、ジメチル二塩化スズ、トリメチル塩化スズ、テトラメチルスズを導入する。この操作を複数回行った後、空気中で300℃から600℃の温度範囲で加熱処理すると、適度な透明度と電子導電率、さらに表面積を制御された透明多孔質導電体を合成することが出来る。

#### 【0062】

ここで、高真空下とは、 $10^{-5} \sim 10^{-1}$  mmHg程度の状態にあることを意味する。また、有機金属化合物としては、形成する無機酸化物膜の組成によって適宜選定できるが、例えば、構成する金属原子にアルキル基、ハロゲン原子あるいはアルコキシド基、またはこれらの適当な組み合わせの基が結合している化合物を適宜組み合わせて用いることができる。

#### 【0063】

(v) 高分子化合物又はアミン系有機化合物と膜原料を混合して多孔質ガラスの外表面に塗布した後に、空気中で高分子化合物又はアミン系有機化合物を燃焼除去する方法（有機テンプレート法）

高分子化合物又はアミン系有機化合物と膜原料を混合して多孔質ガラスの外表面に塗布し、後に空気中で高分子化合物又はアミン系有機化合物を燃焼除去する方法とは、導電膜を構成する金属原子を含む原料に、高分子化合物又はアミン系有機化合物を添加して、成膜し、酸素存在下の雰囲気中で加熱処理することで、これらの有機化合物を燃焼除去して多孔化処理した導電膜を得る方法である。例えば、高分子化合物又はアミン系有機化合物と、膜原料とを混合し、30℃以上120℃以下の温度で空気中に加熱して30%ほど減量した後、ディップコート、スピコート、バーコート、ドクターブレードコート、またはスプレーコート等の手法を用いて、多孔質ガラス基材の外表面に塗布する。空気中で高分子化合

物又はアミン系有機化合物を燃焼除去することにより、高分子化合物又はアミン系有機化合物が存在していた部分は孔となり、その他の部分は導電性酸化物膜になる。燃焼は、電気炉の中に入れて、300℃以上の温度にて行う。

【0064】

ここで、膜原料とは、導電性酸化物の膜の原料という意味であって、酸化処理をしたら導電性酸化物になり得る、有機金属化合物、金属の塩化物、金属水酸化物、金属アルコキシド、金属酸化物又はこれらの任意の組み合わせからなる金属化合物を含有するものである。

【0065】

高分子化合物としては、例えば、セルロース、ポリエチレングリコール、ポリジメチルシロキサン、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、およびこれらの各種誘導体などが用いられる。アミン系有機化合物としては、例えば、炭素数2～22の直鎖のアルキル基を有するアミン類などが用いられる。また、種々の分子径を有するアミン類が用いられる。

【0066】

上記高分子化合物又はアミン系有機化合物は1種のみを用いてもよく、また、2種以上を混合して用いてもよい。

【0067】

上記高分子化合物またはアミン系有機化合物の添加量は、金属原子を含有してなる膜原料1モルに対して0.01～10モルであり、好ましくは0.05～2モルである。

【0068】

本発明の多孔質導電体を製造するためには、上記(1)及び(2)の工程において選ばれるそれぞれの方法を、適宜組み合わせて用いることができる。

【0069】

例えば、(1)多孔質導電体の細孔内表面に導電性酸化物膜を形成する工程、及び(2)多孔質導電体の外表面に導電性酸化物膜を形成する工程の、両工程において、(i)化学蒸気輸送法を用いることができる。

【0070】



また、(1) 多孔質導電体の細孔内表面に導電性酸化物膜を形成する工程において、(i) 化学蒸気輸送法又は (iii) 含浸法のいずれかの方法を用い、(2) 多孔質導電体の外表面に導電性酸化物膜を形成する工程において、(v) 高分子化合物又はアミン系有機金属化合物を膜原料と混合して多孔質ガラスの外表面に塗布した後に、空气中で高分子化合物又はアミン系有機金属化合物を燃焼除去する方法を用いることができる。

#### 【0071】

##### 多孔質導電体の用途

上述したように、本発明の多孔質導電体は、透光性、導電性を有し、その細孔径を制御することによって、表面積を1,000～100,000倍にすることができる。また細孔内部に導電膜が連続してコートされてあるため、膜両面の間に導電することができる。更に、その形状を任意に設定することができる。

#### 【0072】

これらの特性によって、本発明の多孔質導電体は、例えば、光センサー（光電子増倍管）、光2次電池、色素増感太陽電池（グレッツェル型太陽電池）、エレクトロルミネッセンス(EL)、エレクトロクロミズム(EC)等の、電気・電子分野における種々の装置の電極材などとして、有用に利用することができる。

#### 【0073】

例えば、グレッツェル型太陽電池は、透明導電膜上に $\text{TiO}_2$ 膜を担持し、さらに、 $\text{TiO}_2$ 膜の上に、色素を担持するものである。色素が太陽光を吸収して電荷分離を起こして、電池になる。この $\text{TiO}_2$ の表面積は大きければ大きいほど、担持できる色素の量が多くなるため、光から電気への変換効率が向上するものである。本発明の多孔質導電体をグレッツェル型太陽電池の電極材として用いる場合は、表面積を数千倍以上に増大し得ることから、効率的に光エネルギーを電気エネルギーに変換し得る電池が提供できることとなる。上述したような(1) 多孔質ガラスの細孔内表面に導電性酸化物膜を形成する工程、及び、(2) 多孔質ガラスの外表面に膜を形成する工程を有する、透光性を有する多孔質導電体の製造方法によって、得られた多孔質導電体を、電極材として用いることによって、このように優れた性質を有するグレッツェル型太陽電池を製造することができる。

## 【 0 0 7 4 】

また、例えば、光電子増倍管の電極材として、本発明の多孔質導電体を用いる場合は、多孔質導電体の細孔内に、光子を電子に変換し得る化合物をCVD等の方法で導入する。このように作製される光電子変換材料を担持した多孔質導電体においては、光電変換材料に光子が衝突する確率が格段に増大している。従って、本発明の多孔質導電体を光電子増倍管の電極材として用いた場合には、光子が透過するようなタイプの増倍管と比較して、少なくとも数十倍以上の大きさの信号を得ることが可能になる。

## 【 0 0 7 5 】

## 【実施例】

以下、実施例を用いて、本発明をより一層具体的に説明するが、本発明は、これらの実施例に限定されるものではない。

## 【 0 0 7 6 】

以下の例において、表面抵抗率とは、多孔質ガラスの外表面に作製された導電性酸化物の抵抗率を意味する。両面の間の抵抗とは、多孔質導電体を挟む2つの外表面間の抵抗を意味する。

## 【 0 0 7 7 】

表面抵抗率は、抵抗率計Loresta-EP (MCP-T360、三菱化学株式会社) により測定した。両面の間の抵抗は、テスター (MMH-930、Ferm) によって測定した。透光率は、紫外可視分光光度計 (U-4100、日立製作所) によって測定した。また、比表面積は、MicromeriticsAitoPoreIV (SHIMADZU製) を用いて、水銀圧入法により、測定した。

## 【 0 0 7 8 】

## 実施例 1

50 nmの細孔径を有する多孔質ガラス板 (赤川硬質工業株式会社、比表面積 $36.3\text{m}^2/\text{g}$ ) を $400^\circ\text{C}$ で1h熱処理した後、図1に示した化学蒸気輸送法装置により、酸化スズを多孔質ガラス板外表面および細孔内表面に製膜した。膜原料として、四塩化スズ (和光純化学工業株式会社) を用い、また四塩化スズを加水分解するために水を用いた。四塩化スズ (和光純化学工業株式会社) 及び水のキャリ

アーガスとしては、それぞれアルゴンガス及び酸素ガスを用いた。アルゴンの流量を10ml/minとし、水に対する四塩化スズのモル比は1とした。四塩化スズの温度は氷水により調節した。多孔質ガラス板はポンプにより内部を減圧した支持用のガラス管の先端にグラファイトシートをシール材として密着させ固定した。真空度はコントローラーで400mmHgに制御した。多孔質ガラス板とガス出口との間の距離は10mmとした。多孔質ガラス板の温度を400℃にし、5h反応を行った。片面に処理された多孔質ガラス板を裏返して、上記と同じ条件により、再び5h反応を行った。

## 【0079】

さらに、真空度を大気圧にし、上記処理された多孔質ガラス板の両面についてそれぞれ1h反応を行った。両面処理が行われた多孔質ガラス板は、両面とも $\text{SnO}_2$ が生成していることがX線回折測定(XRD-6000、島津製作所)により確認された。また、外表面の抵抗率は、 $6.5 \times 10^0 \Omega \cdot \text{cm}$ であり、両面の間の抵抗は300k $\Omega$ であった。また、透光性は可視光を35%以上透過した。さらに、比表面積は $20.5 \text{m}^2/\text{g}$ となった。

## 【0080】

## 実施例2

前駆体として3~5wt% スズイソプロキシドのブタノール溶液(塩酸を少々添加)を用い、実施例1と同様の処理で、図1に示した装置により、真空度を400mmHgに制御し、実施例1と同じ多孔質ガラス板の両面にそれぞれ5h反応を行った。さらに、真空度は大気圧にし、上記処理された多孔質ガラス板の両面にそれぞれ1h反応を行った。処理された多孔質ガラス板は、両面とも $\text{SnO}_2$ が生成していることがX線回折測定により確認された。また、外表面の抵抗率は $5.7 \times 10^0 \Omega \cdot \text{cm}$ 、両面の間の抵抗は250k $\Omega$ であった。また、透光性は可視光を35%以上透過した。さらに、比表面積は $30.7 \text{m}^2/\text{g}$ となった。

## 【0081】

## 実施例3

実施例1と同様の処理で図1に示した装置により、真空度は400mmHgに制御し、 $\text{NH}_4\text{F}$ の蒸気を加えて、実施例1と同じ多孔質ガラス板の両面にそれぞれ5h

反応を行って $\text{SnO}_2$ にFイオンを拡散させた。さらに、真空度は大気圧にし、上記処理した多孔質ガラス板の両面にそれぞれ1h反応を行った。処理された多孔質ガラス板は、両面とも $\text{SnO}_2$ が生成していることがX線回折測定により確認された。また、外表面の抵抗率が $7.3 \times 10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}$ 、両面の間の抵抗は $90 \text{ k} \Omega$ であった。また、透光性は可視光を35%以上透過した。さらに、比表面積は $21.6 \text{ m}^2/\text{g}$ となった。

## 【 0 0 8 2 】

## 実施例 4

前駆体として塩化インジウム四水和物および塩化第二スズ五水和物を用い、図1に示した装置で、実施例1と同様の処理により、真空度を $400 \text{ mmHg}$ に制御し、実施例1と同じ多孔質ガラス板の両面にそれぞれ5h反応を行った。また、上記処理された多孔質ガラス板の両面に、最終的にITO薄膜中の $\text{In}_2\text{O}_3$ および $\text{SnO}_2$ の固形分濃度が $0.15 \text{ mol/l}$ になるように、ポリエチレングリコール400に、塩化インジウム四水和物および塩化第二スズ五水和物を溶かし、この溶液をスピンコーターで、多孔質ガラスの外面に、室温で塗布し、空气中 $600^\circ\text{C}$ で1h加熱した。さらにヘリウム気流中、 $500^\circ\text{C}$ で1hアニールしてITO薄膜を付けた。処理された多孔質ガラス板は、両面ともITOが生成していることが確認された。また、外表面の抵抗率が $3 \times 10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}$ 、両面の間の抵抗は $50 \text{ k} \Omega$ であった。また、透光性は可視光を35%以上透過した。さらに、比表面積は $15.8 \text{ m}^2/\text{g}$ となった。

## 【 0 0 8 3 】

## 実施例 5

ポリエチレングリコール400に、塩化インジウム四水和物および塩化第二スズ五水和物を溶かした溶液に、実施例1と同じ多孔質ガラス板を浸漬し、このシステムを減圧した状態で一晩反応させた。溶液から多孔質ガラス板を出した後に $60^\circ\text{C}$ で1h加熱し、多孔質ガラス板の細孔内部にITO膜を付けた。また、上記処理された多孔質ガラス板の両面に、上記溶液を、スピンコーターで多孔質ガラスの外面に室温で塗布し、空气中 $600^\circ\text{C}$ で1h加熱した。さらにヘリウム気流中、 $500^\circ\text{C}$ で1hアニールしてITO薄膜を付けた。処理された多孔質ガラス板には、両面ともITO膜が生成していることが確認された。また、外表面の抵抗率が $2.8 \times 10^{-1} \Omega$

・ c m、両面の間の抵抗は170 k  $\Omega$ であった。また、透光性は可視光を35%以上透過した。さらに、比表面積は28.1 m<sup>2</sup>/gとなった。

#### 【0084】

##### 実施例 6

図2に示した装置により、真空度を10<sup>-4</sup> torrにした試料室内においた、実施例1と同じ多孔質ガラス板に、塩化スズ蒸気と水蒸気を導入して、導電層を基材表面および細孔内に担持した。この処理の後、空气中、400℃で1 h加熱した。さらに、図1に示した装置により、真空度を大気圧にして上記処理された多孔質ガラス板の両面にそれぞれ1 h反応を行った。処理された多孔質ガラス板は、両面ともSnO<sub>2</sub>が生成していることが確認された。また、外表面の抵抗率が8.5×10<sup>0</sup>  $\Omega$ ・c m、両面の間の抵抗は200 k  $\Omega$ であった。また、透光性は可視光を35%以上透過した。さらに、比表面積は30.5 m<sup>2</sup>/gとなった。

#### 【0085】

##### 比較例 1

実施例1において、多孔質ガラス板に代えて、細孔を有しないガラス基板を用いる以外は、同様の操作を行った。すなわち、真空度は大気圧にし、ガラス基板の両面をそれぞれ5 h反応させた。処理されたガラス基板は、両面ともSnO<sub>2</sub>が生成していることが確認された。また、外表面の抵抗率が5.4×10<sup>-2</sup>  $\Omega$ ・c m、両面の間の抵抗は無限大であった。また、透光性は可視光を70%以上透過した。さらに、比表面積は3.5×10<sup>-4</sup> m<sup>2</sup>/gとなった。

#### 【0086】

##### 参考例

本発明の多孔質導電体と従来の導電膜を電極材として、グレッツェル型太陽電池を製造し、その性能を比較した。

#### 【0087】

(1) 実施例1と同様に、膜原料として四塩化スズを用い、真空度を400 mmHgにして、多孔質ガラス板の両面にそれぞれ5 h反応させ、SnO<sub>2</sub>膜を細孔内表面にコートした。次に、膜原料として四塩化チタンを用い、実施例1と同様な条件で、真空度を400 mmHgにし、上記多孔質導電体板の両面にそれぞれ2 h反応させ、

TiO<sub>2</sub>膜を細孔内表面にコートした。さらに、膜原料として四塩化すずを用い、真空度を大気圧にし、片面だけを1h反応させた。反応させた面は電極A面と記する。反対の面は電極B面と記する。上記TiO<sub>2</sub>がコートされた多孔質導電体のB面に0.1Mの四塩化チタン水溶液をたらし、一晚放置した後、蒸留水で洗浄し、乾燥させた後、450℃で30分間焼成し、温度80℃まで下げ、色素のエタノール溶液（色素RuL<sub>2</sub>(SCN)<sub>2</sub>、L = 4,4'-dicarboxy-2,2'-bipyridine、濃度 $3 \times 10^{-4}$ M）に一晚浸漬させた。色素溶液から出した電極は、*tert*-ブチルピリジンを2モル%含むアセトニトリル溶液に15分間浸漬した。その後、電極をアセトニトリル溶液で洗浄し、乾燥した。電極B面にヨウ素を含む電解質溶液（ヨウ素30mM、ヨウ化カリウム0.3Mをアセトニトリル溶媒に溶解したもの）数滴をたらし、白金ペーストを塗布した対極をカバーして電池を完成させた。これを電池Aとする。

## 【0088】

(2) 次に、125mlのチタンイソプロポキシドと0.1Mの硝酸水溶液750mlとを混合した溶液を80℃で8h攪拌した後、230℃12時間の水熱処理を行い、濃縮によりTiO<sub>2</sub>を11wt%に調整し、ポリエチレングリコール（PEG、分子量20000）を5wt%添加し、最終的に10.5wt%のTiO<sub>2</sub>ゾルを調整した（文献Chrostphe J Barbe, et al., J. Am. Ceram. Soc., 80 (12) 3157-71 (1997)を参照）。このゾルを比較例1に記載した方法で得られる導電膜の片面に、ドクターブレード法により塗布し、大気中450℃で30分間焼成した。

上記電池Aと同様の方法により、四塩化チタン水溶液で処理し、色素を担持させ、電解液と対極により電池を構成した。これを電池Bとする。

## 【0089】

(3) 電池A及びBのそれぞれについて、光エネルギーの変換効率に関する性能を調べた。光エネルギー変換効率の測定は、ソーラーシミュレーター（分光計器）により、擬似太陽光（AM1.5、100mW/cm<sup>2</sup>）を照射して行った。その結果、比較例1の導電膜を用いた電池Bの光エネルギーの光電変換効率（光子100個が太陽電池に入射したときこれが何個の電子に変換されたかを示す値）が4%だったのに対して、本発明の多孔質導電体を用いた電池Aの光電変換効率は、その2倍の8%を示した。

## 【 0 0 9 0 】

## 【発明の効果】

本発明の多孔質導電体は、透光性、及び導電性を有する多孔質導電体であって、無機膜の特徴である耐熱性、耐久性、耐候性等も兼ね備えている。

## 【 0 0 9 1 】

また、本発明の多孔質導電性膜は、(i) 細孔内部に導電膜が連続してコートされてあるため膜両面の間に導電できる、(ii) 細孔膜を有しない導電膜と比べて比表面積がかなり大きい、という特徴を有している。

## 【 0 0 9 2 】

これらの特徴から、本発明は、グレッツェル型太陽電池の電極材を始めとして、光電子増倍管又はエレクトロルミネッセンス素子の電極材など、電気・電子分野における種々の装置において有用に利用することができる。

## 【図面の簡単な説明】

## 【図 1】

図 1 は、化学蒸気輸送法を用いて、導電性酸化物の膜を形成する際に用いる装置の概略を示す図面である。

## 【図 2】

図 2 は、多孔質ガラス表面に存在する反応性の高いシラノール基に有機金属化合物を化合させた後、酸化する方法（高真空下有機金属担持法）を用いて、導電性酸化物の膜を形成する際に用いる装置の概略を示す図面である。

## 【符号の説明】

- 1 電気炉
- 2 キャリヤーガス／前駆体
- 3 キャリヤーガス／水
- 4 反応ガス輸送管
- 5 ガラス反応管
- 6 グラファイトネジ止め
- 7 減圧および圧力コントローラ
- 8 排気

9 グラファイトシール

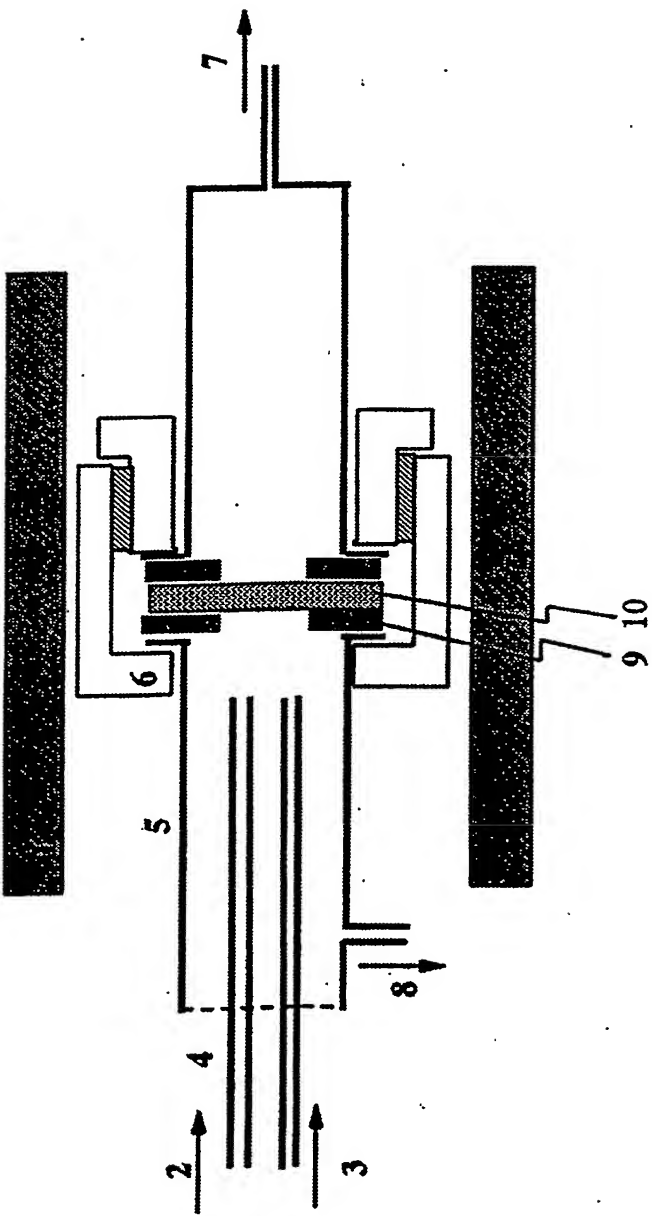
10 多孔質ガラス

- (1) 原料室
- (2) 試料室
- (3) 真空計
- (4) コールドトラップ
- (5) 真空ポンプ
- (6) 多孔質ガラス基材
- (7) 開閉弁

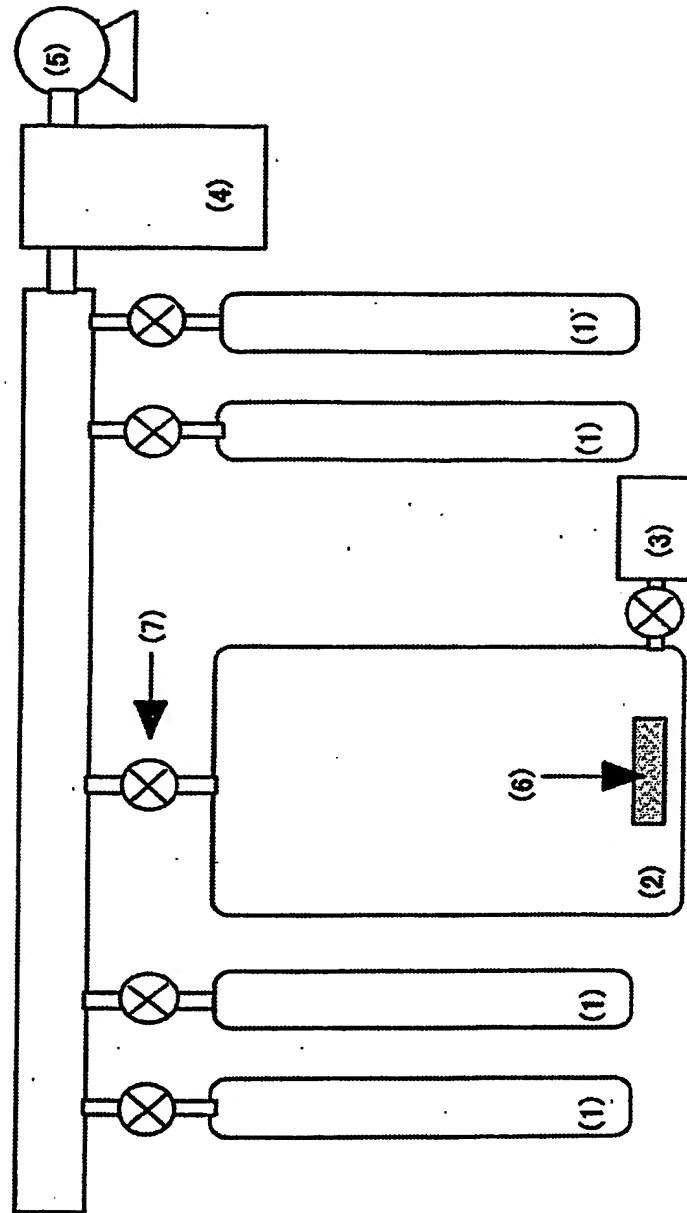


【書類名】 図面

【図 1】



【図 2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】透光性を有し、かつ、導電性を有する多孔質導電体を提供すること

【解決手段】多孔質ガラスの表面に、化学蒸気輸送法、スパッタ法、含浸法、多孔質ガラス表面に存在するシラノール基に有機金属化合物を反応させた後、空气中で加熱して酸化する方法、又は高分子化合物又はアミン系有機金属化合物と膜原料とを混合して基材に塗布した後に、空气中で高分子化合物を燃焼除去する方法によって、導電性酸化物の膜を形成させ、透光性を有し、かつ、導電性を有する多孔質導電体を製造する。

【選択図】 図1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [301021533]

1. 変更年月日	2001年 4月 2日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都千代田区霞が関1-3-1
氏 名	独立行政法人産業技術総合研究所

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**